

## 容器用積層材およびこれを用いた紙容器

### 発明の背景

#### 技術分野

本発明は容器用積層材およびこれを用いた液体用紙容器に関し、更に詳しくは、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、さらにピンホールの発生を皆無とし、また、シール不良、液漏れ等を回避し、内容物の変質等を防止すると共に、保存性、貯蔵性等に優れた容器用積層材およびこれを用いた液体用紙容器に関するものである。

#### 関連技術

酒、ジュース、ミネラルウォーター、液体調味料、その他の液体飲食物を充填包装するために、種々の形態からなる液体用紙容器が開発され、提案されている。

しかして、上記の液体用紙容器に関して、これを構成する包装用材料としては、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れ、さらに、防湿性等に優れているものが望ましく、包装用材料として用いられる積層材料においては、その一部を構成するバリア性素材が最も重要となる。

上記バリア性素材としては、例えば、アルミニウム箔あるいはアルミニウム蒸着膜等の金属系素材、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体等の樹脂系素材、さらには、近年、注目されている２軸延伸歩ナイロンフィルム等の基材フィルム的一方の面に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた透明バリア性フィルム等が知られている。

上記のバリア性素材は、例えば、少なくとも、ポリオレフィン系樹脂層（ヒートシール性樹脂層）／紙基材／接着性樹脂層／バリア性素材／ポリオレフィン系樹脂層（ヒートシール性樹脂層）の順で積層して積層材を構成し、次いで、該積層材を使用し、まず、該積層材に折り罫等を施すと共に、所望形状に打ち抜き加工し、次に内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、その端面に、例えば、スカイプ・ヘミング処理等を施して端面処理を行い、しかる後、シール部にフレイム処理、あるいは、ホットエアー処理等を行い、フレイムシールを行う、あるいは、ホットエアーシール等により胴貼りを行って、筒状のスリーブを製造する。

次に、上記で製造した筒状のスリーブを、内容物を充填する食品加工業者等に

納入し、該筒状スリーブを内容物充填機に供給し、次いで、内容物の充填に先立って、まず、筒状のスリーブのボトム内面をホットエアーにより炙り、プレスシールを行ってシールされた底部を製造し、その後内容物を充填し、そしてトップの内面ををホットエアーで炙り、プレスシールを行ってシールされたトップ部を形成して、内容物を充填した密閉液体用紙容器を製造するものである。

しかしながら、上記のような仕様からなる積層材において、バリア性素材として、アルミニウム箔等の金属系素材を使用する場合、優れたバリア性を有すると共に遮光性等の特性も有するので極めて有用な者であるが、アルミニウム箔等の金属箔は、耐屈曲性等に欠けることから、ピンホールが発生しやすく、そのバリア性を著しく損なうという問題点がある。更に、包装用容器として使用後、これをゴミとして廃棄処理する場合、例えば、焼却処理等により廃棄処理すると、アルミニウム等の金属が残り、消却炉を損傷しかねず、その廃棄処理適正に欠けると共に、環境破壊等の問題を引き起こし、環境適正等にも欠けるという問題点がある。

また、バリア性素材として、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等の樹脂系素材を使用する場合、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性において、所期の効果を有するものであるが、包装用容器として使用後、これをゴミとして廃棄処分する場合、例えば、焼却処理等により廃棄処理すると、塩素原子を含有していることから、消却廃棄時に、例えば、ダイオキシン等の有毒ガス等を発生する原因となり、人体等への影響が懸念されるために、廃棄処理適正に欠けると共に、環境破壊等の問題を引き起こし、環境適正等にも欠けるという問題点がある。

さらに、バリア性素材として、エチレンービニルアルコール共重合体等の樹脂系素材を使用する場合、絶乾状態においては、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性について、所期の効果を有するものの、湿潤状態においては、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性は、著しく低下し、もはや、その使用に耐え得ないものであるという問題点がある。

更にまた、バリア性素材として、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、あるいは、2軸延伸ナイロンフィルム等の基材フィルム的一方の面に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた透明バリア性フィルム

を使用する場合、該透明バリア性フィルムを構成する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜は、ガラス質の、非可撓性の薄膜であって、柔軟性に著しく欠ける薄膜であることから、例えば、外部から、熱、あるいは、圧等の作用により簡単にクラック等が発生するという問題点がある。このため、一度、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生すると、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に著しく欠け、もはや、その使用に耐えないという欠点がある。例えば、紙基材と上記の透明バリア性フィルムを、その酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜の面を対向させて、アンカーコート剤層等を介して、例えば、低密度ポリエチレン樹脂等を使用し、これを330℃位に加熱し、押出機等から熔融押出しながら、その熔融押出樹脂層を介して積層すると、上記の熔融押出樹脂層による加熱温度等により、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生し易く、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に著しく劣化させるものである。

また、上記のような液体用紙容器において、少なくとも、ポリオレフィン系樹脂層（ヒートシール性樹脂層）／紙基材／接着性樹脂層／無機酸化物の蒸着膜を設けた基材フィルム／ポリオレフィン系樹脂層（ヒートシール性樹脂層）を順次に積層した積層材を使用し、その内面にホットエアー等を吹きつけて、筒条スリーブ、底部あるいはトップ部を形成して製函する際に、内面層を構成するポリオレフィン系樹脂層（ヒートシール性樹脂層）としては、通常、低密度ポリエチレン樹脂を使用してヒートシール性樹脂層を形成しているが、このような場合には、通常、320℃～350℃位の加熱温度でヒートシールを行い、而して、そのような加熱温度等の条件でヒートシールを行うと、紙容器を構成する積層材の内面において、炙りピンホールが、極めて容易に発生するという問題点がある。そして、上記のようにピンホールが発生すると、シール不良、液漏れ等が発生し、これに伴い内容物の変質と共に保存性、貯蔵性等の安定性に欠けるという問題点があり、場合によっては、その商品価値を著しく低下し、廃棄しなければならないという問題点がある。

一般的に、紙容器において発生するピンホールとしては、積層材を使用し、該積層材に折り野等を施すと共に所望の形状にブランク板を打ち抜き加工する際に

発生する罫バリピンホール、あるいは、内容物を充填するときに、筒状のスリーブのトップおよびボトムをホットエアにより炙る際に発生する炙りピンホール等が知られている。

而して、上記の炙りピンホールについてその発生の過程等を含めて以下に更に詳しく説明すると、前述のように、製函に際し、まず、紙容器のトップ部あるいは底部を形成するために、筒状のスリーブのトップあるいはボトムの内面に、加熱チャンバーの吹き出し口からホットエアを吹きつける。

ところで、上記で筒状のスリーブのトップあるいはボトムの内面に吹きつけたホットエアは、その内面にあるヒートシール性樹脂層を構成するヒートシール性樹脂を溶融するが、更に、ホットエアによる熱は、紙基材まで到達し、該紙基材を加熱する。而して、紙基材が加熱されると、紙基材中に含まれている水分が、加熱され、これが蒸気となって積層材の内外面側に抜けようとする。これにより、紙基材の内外面に積層されている樹脂フィルムを押し上げて、膨らむという発泡化現象を示す。更に、ホットエアによる熱が加わると、紙基材に積層されている内面側の樹脂フィルムは、水分の蒸発による蒸気圧に耐えられなくなり、その膨らんだ樹脂フィルムが破れることになり、これにより炙りピンホールが発生するものであると考えられている。例えば、外面側から、低密度ポリエチレン樹脂層、紙基材、接着性ポリエチレン樹脂層、無機酸化物の蒸着膜を設けた２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、低密度ポリエチレンフィルム等を順次に積層した構成からなる積層材を使用し、これを製函して製造した液体用紙容器において、上記の炙りピンホールの発生過程を観察すると、上記と同様に、まず、初期において、接着性ポリエチレン樹脂層において、これが膨れて発泡化現象が発生し、その膨れにつられるように無機酸化物の蒸着膜を設けた２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、更に、低密度ポリエチレンフィルムが膨らんで発泡化し、次いで、最終的に、上記の膨らんで発泡化した気泡が破裂して炙りピンホールが発生することを確認することができるものである。

#### 発明の概要

従って、本発明は、改良された容器用積層材およびこれを用いた液体用紙容器を提供することを目的とする。本発明はまた、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止

するバリア性に優れ、ピンホールの発生に伴いシール不良、液漏れ等を回避し、内容物の変質等を防止すると共に保存性、貯蔵性等に優れた容器用積層材およびこれを用いた液体用紙容器を提供することを目的とする。

本発明者は、上記のような液体用紙容器における課題を解決すべく種々の研究の結果、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜が、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、さらに、防湿性等にも優れることに着目し、まず、少なくとも、最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含有する樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層、および最内層を順次に積層して積層材を製造し、まず、該積層材に折り野等を施すと共に所望の形状にブランク板を打ち抜き加工し、次に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、その端面に、例えば、スカイブ・ヘミング処理等を施して端面処理を行い、しかる後、シール部にフレーム処理、あるいは、ホットエアー処理等を行いフレームシール、あるいは、ホットエアーシール等により胴貼りを行って筒状のスリーブを製造し、次いで、上記で製造した筒状のスリーブを、内容物充填機に供給し、次に、内容物の充填に先立って、まず、筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、プレスシールを行って底部を製造し、次に、内容物を充填した後、トップの内面をホットエアーで炙り、プレスシールを行ってトップ部を形成して内容物を充填包装した密閉液体用紙容器を製造したところ、バリア性層を構成する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生することを防止すると共に炙りピンホール等の発生を皆無とし、これにより、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、ピンホールの発生に伴いシール不良、液漏れ等を回避し、内容物の変質等を防止すると共に保存性、貯蔵性等に優れた液体用紙容器を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

すなわち、上記課題を解決する本発明は、少なくとも、最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層を順次積層してなる積層材である。

上記課題を解決する本発明はまた、上記積層材を使用し、これを製函してなることを特徴とする液体用紙容器である。

本発明は、このような構成を採ることにより、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、更に、防湿性に優れているとともに、炙りピンホール等の発生を皆無とし、更に、その発生に伴いシール不良、液漏れ等を回避し、内容物の変質等を防止すると共に保存性、貯蔵性等に優れた液体用紙容器を製造し得ることができるというものである。

本発明はまた、前記無機層状化合物が完全に層間剥離した状態で、各層の平面方向サイズが $3 \sim 5000 \text{ nm}$ である事を特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はまた、前記無機層状化合物の各層厚みが、 $10 \text{ nm}$ 以下であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はまた、前記無機層状化合物のアスペクト比が $30$ 以上 $5000$ 以下であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、前記無機層状化合物のカチオン交換能が $30 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、前記無機層状化合物の層表面が有機アンモニウム塩によって化学処理されている事を特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はまた、前記無機層状化合物が、粘度系鉱物の1種ないしは2種以上からなる、より好ましくは少なくとも層状珪酸塩を含んでなる事を特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、前記バリア性層を構成する樹脂組成物における（無機層状化合物／樹脂）の体積比が $(5 / 95) \sim (40 / 60)$ の範囲であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、前記バリア性層を構成する樹脂組成物における樹脂が、結晶性ポリアミド、あるいは結晶性ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの混合物からなる、好ましくは、ナイロンMXD6樹脂（N-MXD6）あるいはN-MXD6と脂肪族ポリアミドとの混合物であることを特徴とする積層材およびこれを用い

てなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、最外層が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はまた、紙基材が、秤量  $80 \sim 600 \text{ g/m}^2$  の紙基材からなることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、最内層が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

本発明はさらに、最内層が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特徴とする積層材およびこれを用いてなる液体紙容器を示すものである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る液体用紙容器用積層材のその一例の層構成を示す概略的断面図；

図 2 は、図 1 に示す積層材を使用し、本発明に係る液体用紙容器の製函について、その一製函工程における液体用紙容器の構成を示す概略的展開図；

図 3 は、図 1 に示す積層材を使用し、本発明に係る液体用紙容器の製函について、その別の製函工程における液体用紙容器の構成を示す概略的斜視図；

図 4 は、図 1 に示す積層材を使用し、本発明に係る液体用紙容器の製函について、さらに別の製函工程における液体用紙容器の構成を示す概略的斜視図；

図 5 は、図 1 に示す積層材を使用し、本発明に係る液体用紙容器の製函について、さらに別の製函工程における液体用紙容器の構成を示す概略的斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明について以下に図面等を参照しつつ用いて更に詳しく説明する。まず、本発明にかかる液体用紙容器を構成する積層材等の構成についてその一例を例示して図面を用いて説明すると、図 1 は、本発明に係る液体用紙容器を構成する積層材についてその一例の層構成を示す概略的断面図である。次に、本発明にか

かる液体用紙容器の構成についてその一例を例示して図面を用いて説明すると、図2、図3、図4、および、図5は、上記の図1に示す積層材を使用し、本発明にかかる液体用紙容器の製函についてその製函工程の構成を示す各製函工程における液体用紙容器の構成を示す概略的展開図ないし概略的斜視図である。

まず、本発明において、液体用紙容器を構成する積層材Aとしては、図1に示すように、少なくとも、最外層1、紙基材2、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜3からなるバリア性層4を順次積層した構造を基本構造とするものである。なお、この実施態様においては、バリア性層4の紙基材2との接合面とは反対面側に、最内層5が形成されている。

上記の例示は、本発明に係る液体用紙容器を構成する積層材についての一例を示したものであり、これによって本発明は限定されるものではない。例えば、本発明においては、図示しないが、液体用紙容器の包装目的、充填包装する内容物、その使用目的、用途等によって、更に、他の基材を任意に積層して、種々の形態からなる積層材を設計して製造することができるものである。

具体的には、例えば、①最外層/基材層/バリア性層、②最外層/基材層/バリア性層/最内層（上記構成）、③最外層/基材層/接着性樹脂層/バリア性層/最内層、④最外層/基材層/バリア性層/接着性樹脂層/最内層、⑤最外層/基材層/バリア性層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂層/最内層、⑥最外層/基材層/接着性樹脂層/バリア性層/接着性樹脂層/最内層、⑦最外層/基材層/接着性樹脂層/バリア性層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂層/最内層、⑧最外層/基材層/熱可塑性樹脂層/接着性樹脂層/バリア性層/接着性樹脂層/最内層、⑨最外層/基材層/熱可塑性樹脂層/接着性樹脂層/バリア性層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂層/最内層といった、各種の態様をとり得る。さらにこれらの積層体における任意の位置に、必要に応じて、後述するような、例えば、遮光層、印刷模様層等の各種機能性層を配することが可能である。あるいはまた、例えば、複数のバリア性層を、これらの間に任意の中間層を介してあるいは直接的に積層して有するような積層構造のものとする 것도可能であり、さらに、基材層等に関しても同様に複数有するような態様を採ることが可能である。

なお、ここで、最外層は、後述するように一般に熱可塑性樹脂により、また最



内層は後述するように一般に熱可塑性樹脂または接着性樹脂により形成され得る。

また、これらの積層材において、複数の層が同様の特性を有するものである場合、これらの層は同一の材質により形成することも可能であるし、あるいは異なる材質を用いて形成することも可能である。

次に、本発明において、本発明にかかる液体用紙容器の構成についてその一例を例示して説明すると、図2に示すように、まず、例えば、上記の図1に示す積層材Aを使用し、該積層材Aに、所望の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫11を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部12等を有するブランク板Bを製造する。次に、図3に示すように、常法により、上記で製造したブランク板Bの端面に、容器に收容される内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、例えば、スカイブ・ヘミング処理等を施して端面処理を行った後、糊代部12（図2参照）の面に、上記ブランク板Bの他方の端部13の面を対向させて重ね合わせ、次いでその層間に、例えば、フレイム処理、あるいは、ホットエアー処理等を行い、上記糊代部12および他方の端部13の面の部分にある最内層5あるいは最外層1（図1参照）を構成する樹脂層等を熔融し、その熔融面を介して、フレイムシール、あるいは、ホットエアーシール等により胴貼りシール部14を形成して、筒状のスリーブCを製造する。

次に、上記で製造した筒状のスリーブCを、内容物を充填するメーカー等に納入する。メーカー等においては、図4に示すように、該筒状のスリーブCを内容物充填機（図示せず）に供給し、次いで、内容物の充填に先立って、まず、筒状のスリーブCのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の最内層を構成する樹脂層を熔融させて、プレスシールを行って底シール部15を形成して、上方に開口部16を有する包装用容器Dを製造する。

しかる後、図5に示すように、上記の包装用容器Dの開口部16から内容物17を充填した後、トップの内面をホットエアーで炙り、その内面の最内層を構成する樹脂層を熔融させて、プレスシールを行って屋根型トップシール部18を形成して、内容物17を充填包装した本発明にかかる密閉液体用紙容器Eを製造するものである。

上記の例示は、本発明にかかる液体用紙容器についてその一例を例示したもの

であり、これによって本発明は限定されるものではない。

例えば、本発明においては、図示しないが、本発明にかかる液体用紙容器の形状としては、ブロック型のもの、筒状型のもの、その他等の任意の形状を取り得るものである。

次に、本発明において、本発明にかかる液体用紙容器等を構成する材料、製造法等について更に詳しく説明する。

まず、本発明にかかる液体用紙容器を構成する最外層としては、例えば、熱によって熔融し相互に融着し得る各種のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂、その他等を使用することができる。

具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。

而して、本発明においては、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、これを押出機等を用いて熔融押出して、アンカーコート剤層等を介して、熔融押出樹脂層を熔融押出積層することにより、あるいは、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、予め、これから樹脂のフィルムないしシートを製造し、その樹脂のフィルムないしシートを、紙基材の一方の面にラミネート用接着剤層等を介してドライラミネート積層することにより、あるいは、上記のように熔融押出樹脂層を介して熔融押出積層する押出積層法等を用いて、最外層を形成することができるものである。

なお、本発明において、最外層の厚さとしては、5～200  $\mu\text{m}$ 位、好ましく

は、10～100  $\mu\text{m}$  位が望ましいものである。

次に、本発明にかかる液体用紙容器を構成する紙基材としては、これが紙容器を構成する基本素材となることから、賦型性、耐屈曲性、剛性、腰、強度等を有するものを使用することができ、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは、純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙、その他等の各種の紙基材を使用することができる。また、本発明において、上記の紙基材としては、坪量約80～600  $\text{g}/\text{m}^2$  位のもの、好ましくは、坪量約100～450  $\text{g}/\text{m}^2$  位のものを使用することができる。なお、本発明において、上記の紙基材には、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他等の所望の印刷絵柄を通常の印刷方式にて任意に形成することができるものである。

また紙基材は、これに被着されるバリア性層、最外層、あるいはその他の層の密着度を上げる為に、必要に応じて、その表面にコロナ処理、フレイム処理、アンカーコート処理等の公知の表面処理を施すことが可能である。

なお、基材層としては、その用途等によっては、このような紙基材に代えて、その他の素材、例えば、比較的厚肉の各種繊維体、各種樹脂、その他公知の各種の素材を用いることも可能であり、この場合であっても、本発明と同様のバリア層を形成することに所期のバリア特性を得ることが可能であろう。

次に、本発明にかかる液体用紙容器を構成するバリア性層について説明すると、まず、バリア性層を形成するには、例えば、樹脂の1種ないし2種以上をビヒクルの主成分とし、これに、無機層状化合物の1種ないし2種以上を加え、更に、必要に応じて、例えば、分散剤、充填剤、各種安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、染料・顔料等の着色剤、その他等の添加剤を任意に添加し、さらにまた、溶媒、希釈剤等を加えて充分に混合して樹脂組成物を調製する。

このようにして調製した樹脂組成物を使用し、これを、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート、その他のコーティング法等により、前述の紙基材の一方の面にコーティングし、しかる後にコーティング膜を乾燥させて、溶媒、希釈剤等を除去し、更に、必要に応じて、エージング処理等を行って、本発明にかかる樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性膜を形成することができる。

なお、本発明においてバリア性膜の膜厚としては、例えば、 $0.1 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$  位（乾燥状態）、好ましくは、坪量約  $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  位（乾燥状態）が望ましい。

あるいはまた、バリア性層は押出コーティングによっても形成することができる。この場合、まず、例えば、樹脂の1種ないし2種以上をビヒクルの主成分とし、これに、無機層状化合物の1種ないし2種以上を加え、更に、必要に応じて、例えば、分散剤、充填剤、各種安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、染料・顔料等の着色剤、その他等の添加剤を任意に添加し、さらにまた、必要に応じて、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混合して樹脂組成物を調製する。

このようにして調製した樹脂組成物を使用し、これを、例えば、Tダイ押出機等の押出機、その他等を用いて、前述の紙基材の一方の面に熔融押出コーティングし、押出コーティング膜を形成して、本発明にかかる樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性膜を形成することができる。

なお、本発明において、上記の押出コーティング膜からなるバリア性膜の膜厚としては、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$  位、好ましくは、 $3.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$  位（乾燥状態）が望ましい。

ここで、本発明に係る積層材が、紙基材に対して、少なくともバリア性層を含む複数の層を積層する場合には、上述のようにバリア性層を単独で押出コーティングする態様のみならず、これらの複数の層を、例えば共押出機等を用いて同時に多層共押出しコーティングすることも可能である。このように、多層共押出コーティングする場合、各層を構成する樹脂ないし樹脂組成物の熔融押出温度は、同一のものとしても、あるいはそれぞれ異なる設定としても良い。なお、このように紙基材に対して、バリア性層を含む複数の層を多層共押出コーティングする態様においては、後述するようにヒートシールのためのポリオレフィン樹脂等からなる最内層が、共押出コーティングにおいて高温に曝されることにより若干ではあるが変性し、これによって容器製造時におけるヒートシール性が低下したり、容器製造後の充填液体への移臭等を引き起こす可能性がある。これを防止するために、例えば、多層共押出コーティングする際に、熔融押出温度を低めに設定す

る、紙基材と押出機のダイス出口との距離を短めに設定する等して、最内層の変性を防止することができる。あるいは、共押出しされた多層体の露出面（容器の最内層となる、例えば、ヒートシールのためのポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂からなる層の表面）に、例えば、ヒートシールのためのポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂からなる層を、別途、さらに熔融押出コーティングすることも可能である（例えば、前述の層構成⑤、⑦、⑨を参照のこと。）。

さらにまた、バリア性層は各種積層法によっても形成することができる。この場合、まず、上記と同様に、例えば、樹脂の１種ないし２種以上をビヒクルの主成分とし、これに、無機層状化合物の１種ないし２種以上を加え、更に、必要に応じて、例えば、分散剤、充填剤、各種安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、染料・顔料等の着色剤、その他等の添加剤を任意に添加し、さらにまた、必要に応じて、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混合して樹脂組成物を調製する。

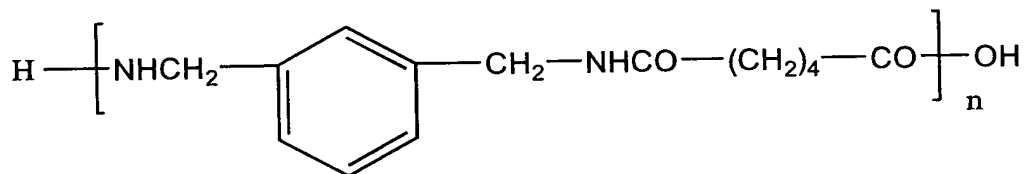
このようにして調製した樹脂組成物を使用し、これを、例えば、Tダイ押出機等の押出機、インフレーション成形機、キャスト成形機、その他等を用いて、製膜成形してフィルムまたはシートを製造し、例えば、前述の紙基材の一方の面に上記で製造したフィルムないしシートを、例えば熔融押出樹脂層を介して咳きそうする押出積層法、または、ラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネート積層法等を用いて積層し、本発明にかかる樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性膜を形成することができる。

なお、本発明において、上記の押出コーティング膜からなるバリア性膜の膜厚としては、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $3.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 位（乾燥状態）が望ましい。

上記において、バリア性層を構成する樹脂としては、これは、無機層状化合物、その他等の結合剤として作用するものであればいずれのものでも使用でき、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテンー１、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリルループタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコ

ール系樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリエステル系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素樹脂、シリコーン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂の1種ないし2種以上を使用することができる。

さらに、本発明においては、上記の樹脂の中でも、ポリアミド系樹脂、殊に、それ自身で酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性を有し、かつ押出成形性に優れている結晶性ポリアミド、特に、以下に示すような構造式を有するポリマー、代表的には、ナイロンMXD6（三菱ガス化学株式会社製）を使用することが好ましい。



本発明において、上記の結晶性ポリアミドとしては、例えば、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン等の芳香族ジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸もしくはその誘導体との重縮合反応で得られる結晶性ポリアミド系樹脂を使用することができる。

さらに、本発明において、押出適正の向上、もしくは紙基材ないしはその他のフィルム等との接合性の向上を目的として、上記のような結晶性ポリアミド系樹脂に、更に例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂の1種ないし2種以上を添加してなるものを、バリア性層を構成する前記樹脂として用いることが望ましい。

このような脂肪族ポリアミド系樹脂としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2，2，4－または2，4，4－トリメチルヘキサメチレンジアミン、1，3－または1，4－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p－アミノシクロヘキシルメタン）等の脂肪族、脂環式等のジアミン類と、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸もしくは

その誘導体と重縮合反応で得られる脂肪族ポリアミド、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、1-アミノウンデカン酸等の縮合によって得られるポリアミド樹脂、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等のラクタム化合物から得られるポリアミド樹脂、あるいはそれらの混合物等を使用することができる。

具体的には、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/66、ナイロン66/610等の脂肪族歩リアも度系樹脂を使用することができる。

上記の結晶性ポリアミド系樹脂と、脂肪族ポリアミド系樹脂との配合割合は、特に限定されるものではないが、例えば、結晶性ポリアミド系樹脂60～100重量%に対し、脂肪族ポリアミド系樹脂0～40重量%程度の配合割合で混合して使用することができる。

次に、本発明において、上記のバリア性層中に配合される無機層状化合物としては、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を形成し、これを凝集させることにより、無機層状化合物が実際の粒径よりも大きな二次凝集体を形成し、これが樹脂マトリックス中に分散し、ガスバリア性を発現し得るものであれば、いずれでも使用できるが、具体的には例えば、粘度系鉱物等の1種ないし2種以上を使用することができる。上記粘度系鉱物としては、カオリナイト、ディッカライト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイトヘクトライト、テトラシリシクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥岩、その他等の1種ないし2種以上を使用することができる。特に無機層状化合物としては、層状珪酸塩系のものを用いることが好ましい。

バリア性層に配合される、前記無機層状化合物の大きさとしては、特に限定されるものではないが、前記無機層状化合物が完全に層間剥離した状態で、各層の平面方向サイズが3～5000nm、より好ましくは、500～3000nm程度のものであることが望ましい。さらに、無機層状化合物の各層厚みが、10nm以下、より好ましくは1nm～5nm程度、無機層状化合物のアスペクト比が30以上5000以下、より好ましくは50以上3000以下であることが、良

好なガスバリア性等を発揮する上から好ましい。

さらに無機層状化合物は、特に限定されるわけではないが、カチオン交換能が  $30\text{ meq} / 100\text{ g}$  以上、より好ましくは  $50 \sim 200\text{ meq} / 100\text{ g}$  であることが、樹脂組成物において均一分散され、良好なガスバリア性等を発揮する上から好ましい。

また、無機層状化合物は、樹脂組成物において、樹脂マトリックス中に均一分散できるように、必要に応じて、各種の表面処理を施されることができる。例えば、ステアрил酸アンモニウム等の有機アンモニウム塩で化学処理することが好ましい。この他、例えば、樹脂マトリックスに対して親媒性を有する鎖ないしフラグメントと無機層状化合物に対して親媒性を有する鎖ないしフラグメントとの双方を有する化合物（オリゴマー、ポリマー等を含む）を、樹脂組成物中に配合したり、無機層状化合物にコーティングするないしグラフト化する等によって処理するといった、手法を採択し得る。

本発明において、樹脂と無機層状化合物を含む樹脂組成物において、樹脂と無機層状化合物との配合割合としては、使用する無機層状化合物および樹脂組成物によっても左右されるので特に限定されるものではないが、例えば、無機層状化合物 1 重量部に対し樹脂 2 ～ 100 重量部、好ましくは無機層状化合物 1 重量部に対し樹脂 2 ～ 50 重量部位が望ましいものである。

また、バリア性層とした際に、（無機層状化合物／樹脂）の体積比が（5／95）～（40／60）の範囲にあることが望ましい。このような体積比であると、良好なガスバリア性が発揮されると共に、製膜性も良好なものとなる。

次にまた、本発明に係る液体用紙容器の最内層について説明すると、最内層を構成する樹脂としては、前述の最外層と同様に、例えば、熱によって熔融し相互に融着し得る各種のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂、その他等を使用することができる。

具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を使用して重合したエチレンー $\alpha$ ・オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーア



クリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。

而して、本発明においては、上記のような樹脂の１種ないし２種以上を使用し、これを押出機等を用いて熔融押出して、例えば、バリア性層の一方の面に、アンカーコート剤層等を介して、熔融押出樹脂層を熔融押出積層することにより、あるいは、上記のような樹脂の１種ないし２種以上を使用し、予め、これから樹脂のフィルムないしシートを製造し、その樹脂のフィルムないしシートを、バリア性層の一方の面にラミネート用接着剤層等を介してドライラミネート積層することにより、あるいは、上記のように熔融押出樹脂層を介して熔融押出積層する押出積層法等を用いて、最内層を形成することができるものである。

なお、本発明において、最内層の厚さとしては、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 位が望ましいものである。

ところで、本発明に係る液体用紙容器を構成する最内層としては、メタロセン触媒を用いて重合したエチレンー $\alpha$ ・オレフィン共重合体層から構成することが好ましいものである。

上記のメタロセン触媒を使用して重合したエチレンー $\alpha$ ・オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキサンの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して、エチレンと $\alpha$ ・オレフィンとを共重合してなるエチレンー $\alpha$ ・オレフィン共重合体を使用することができる。

上記のメタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである（以下、メタロセン触媒は、シングルサイト触媒と同等の意味である。）。

具体的には、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュー」、米国、エクソン・ケミカル (EXXONCHEMICAL) 社製の商品名「エクザクト (EXACT)」、米国、ダウ・ケミカル (DOW CHEMICAL) 社製の商品名「アフィニティー (AFFINITY)」、商品名「エンゲージ (ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。

而して、本発明において、上記のようなメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体層からなる最内層としては、バリア性層の面に、例えば、アンカーコート剤層等を介して積層する溶融押出積層法、あるいは、ラミネート用接着剤層等を介して積層するドライラミネート法等の通常の積層法を用いて形成することができる。

本発明において、最内層の膜厚としては、 $10\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。

上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体について更に詳述すると、具体的には、例えば、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物との組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒(いわゆるカミンスキー触媒を含む)を使用し、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させてなるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。なお、上記のメタロセン触媒は、無機物に担持されて使用されることもある。上記において、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば、I V B 族から選ばれる遷移金属、具体的には、チタニウム (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基またと置換フルオニル基が1ないし2個結合しているか、あるいは、これらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素分子、酸素分子、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素等の配位子を有するものを使用することができ

る。

また、上記において、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルミノキサン等を使用することができる。ここで、アルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等を使用することができる。

また、鎖状あるいは環状アルミノキサンとしては、例えば、アルキルアルミニウムと水を接触させて生成することができる。

例えば、重合時に、アルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機・無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることで生成することができる。

次にまた、上記において、メタロセン触媒を担持させる無機物としては、例えば、シリカゲル、ゼオライト、珪素土等を使用することができる。

次に、上記において、重合方法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等の各種の重合方法で行なうことができる。

また、上記の重合は、バッチ式あるいは連続式等のいずれの方法でもよい。上記において、重合条件としては、重合温度、 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、重合時間、5分～10時間、反応圧力、常圧 $\sim 300\text{ Kg/cm}^2$ 位である。更に、本発明において、エチレンと共重合されるモノマーである $\alpha$ ・オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン等を使用することができる。

上記の $\alpha$ ・オレフフィンは、単独で使用してもよく、また、2以上を組み合わせ使用することもできる。

また、上記の $\alpha$ ・オレフフィンの混合比率は、例えば、1～50重量%、望ましくは、10～30重量%とすることが好ましい。

而して、本発明において、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン-

$\alpha$ ・オレフィン共重合体の物性は、例えば、分子量、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、密度、 $0.890 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレート [MFR]、 $0.1 \sim 50 \text{ g/10分位}$ である。

なお、本発明においては、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体には、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド等）、難燃化剤、無機ないし有機充填剤、染料、顔料等を任意に添加して使用することができる。

更に、本発明においては、メタロセン触媒により重合されたエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体層からなる最内層としては、上記のようなメタロセン触媒により重合されたエチレン- $\alpha$ ・オレフィン系共重合体と、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂との共押し出し樹脂層からなり、更に、該共押し出し樹脂層を構成するメタロセン触媒により重合したエチレン- $\alpha$ ・オレフィン系樹脂層を最内層とする共押し出し樹脂層を使用することができる。

上記において、共押し出し樹脂層を形成する方法としては、Tダイ共押し出し方式、あるいは、共押し出しインフレーション方式等によって製造することができ、また、その層構成は、2層あるいはそれ以上の層からなる共押し出し樹脂層からなり、更にまた、その各樹脂層の厚さとしては、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 位の範囲内で任意に調整することが望ましい。

なお、前述のとおり、最内層を構成する樹脂としては、通常、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂、具体的には、低密度ポリエチレン、あるいは、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂を使用して構成するものであるが、その場合には、低密度ポリエチレン、あるいは、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂層によるシール温度が、 $320^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 位であり、極めて高いシール温度であることからピンホールを発生し、シール不良、液漏れ等を起こす原因となるものである。

そのため、本発明においては、低温シール性を有するメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体に着目した。これにより最内層を形成すると、 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 位の低温シールが可能であり、ピンホールの発生

を防止し、シール不良、液漏れ等を回避し得るものである。

更に、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、粘着性を有することから破断の伝搬が少なく耐衝撃性を向上させるという利点があるものであり、また、最内層は常時内容物に接触していることから、耐環境ストレスクラッキング性の劣化を防止するためにも有効なものである。

また、本発明においては、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に他の樹脂をブレンドすることもでき、例えば、エチレン-ブテン共重合体等をブレンドすることにより、若干、耐熱性に劣り高温環境下ではシール安定性が劣化する傾向があるものの、引き裂き性が向上し、易開封性に寄与するという利点がある。

本発明において、特に、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体層からなる最内層を使用する場合には、液体用紙容器を製函するときに、低温ヒートシール性が可能であるという利点を有するものである。

なお、本発明において、本発明にかかる液体用紙容器を構成する積層材を形成する材料として、その他、例えば、水蒸気、水等のバリアー性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリアー性を有するポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、MXDポリアミド系樹脂、ポリナフタレンテレフタレート系樹脂等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。

これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせで使用することができる。上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、 $5\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、更には、 $10\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。

なお、本発明においては、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器を構成する包装材料には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、

品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体（A S系樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（A B S系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

また、その厚さは、任意であるが、数  $\mu\text{m}$  から 300  $\mu\text{m}$  位の範囲から選択して使用することができる。

更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。

次に、本発明においては、本発明にかかる液体用紙容器を構成する積層材を形成するいずれかの層間に所望の印刷模様層を形成することができるものである。上記の印刷模様層としては、例えば、上記のバリア性塗布膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他からなる所望の印刷絵柄を

形成することにより構成することができる。

上記インキ組成物について、インキ組成物を構成するビヒクルとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ（メタ）アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロースなどの繊維素系樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼインなどの天然樹脂、アマニ油、大豆油などの油脂類、その他の樹脂の１種ないし２種以上の混合物を使用することができる。

本発明において、上記のようなビヒクルの１種ないし２種以上を主成分とし、これに、染料・顔料などの着色剤の１種ないし２種以上を加え、さらに必要ならば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤などで十分に混練してなる各種の形態からなるインキ組成物を使用することができる。

なお、本発明において、上記のような材料を使用して積層材を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Ｔダイ押し出し成形法、上述したような共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。

さらに、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、その他等の前処理を任意に施すことがで

き、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコート剤、あるいは、ポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、ラミネート用接着剤等を任意に使用することができる。

本発明において、本発明にかかる積層材を製造する方法について、具体的に述べると、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法、あるいは、上述したような共押し出しラミネーション法、などで行うことができる。

上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、（メタ）アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他のなどの溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型などのラミネート用接着剤を使用することができる。

上記ラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他の方法で塗布することができる。

そのコーティング量としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位である。なお、上記ラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤などの接着促進剤を任意に添加することができる。

また、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、前述のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂を同様に使用することができ、低密度ポリエチレン、特に、線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましい。

上記の溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚は、好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 位、さらに好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 位である。

なお、本発明において、上記の積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必



要がある場合には、アンカーコート剤などの接着改良剤などをコートすることもできる。

上記アンカーコート剤としては、例えば、アルキルチタネートなどの有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他の水性または油性の各種のアンカーコート剤を使用することができる。

本発明においては、上記アンカーコート剤を、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤などを乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。

上記アンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が好ましい。

本発明にかかる液体用紙容器としては、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプ等の液体用紙容器等を製造することができる。

また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

更に、本発明において、本発明にかかる液体用紙容器 には、例えば、各種の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品等の雑貨品、その他等の種々の物品を充填包装することができるものである。

さらに、本発明にかかる液体用紙容器は、特に、例えば、酒、果汁飲料等のジュース、ミネラルウォーター、醤油、ソース、スープ等の液体調味料、あるいは、カレー、シチュー、スープ、その他等の種々の液体飲食物を充填包装する包装用容器として有用なものである。

#### 実施例

以下、本発明を実施例に基づきよりさらに具体的に説明するが、以下に示される実施例は、本発明の理解ないし説明を容易とすることのみを目的として開示されたものであり、本発明の精神および範囲はこれらの実施例によっては何ら限定されるものではない。

##### 実施例 1

(1). 支持体として、秤量  $340 \text{ g/m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

次に、上記の紙基材の他方の面に、コロナ処理を施し、次いで、該コロナ処理面に、無機層状化合物（クニミネ工業株式会社製、商品名、グニピアF、モンモリナイト系粘度鉱物）2重量部と結晶性ポリアミド（三菱ガス化学株式会社製、商品名MXナイロン6007）98重量部とを十分に熔融混合してなる樹脂組成物を使用し、これを押出機を用いて、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  のバリア性層を形成した。

次に、上記で形成したバリア性層の露出面に、アンカーコート剤（武田薬品工業株式会社製、商品名、A3210/A3075）を使用し、これをグラビアコート法を用いてコーティングし、次いで、ドライヤーで  $80^\circ\text{C}$  にて乾燥して、コート量  $1 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）からなるアンカーコート剤層を形成し、次で、該アンカーコート剤層の面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

(2). 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイブ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

次に、上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、しかる後、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、

トップの内面をホットエアーで炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを溶融させて、プレスシールを行ってゲーベルトップシール部を形成して、内容物を充填包装した本発明にかかる密閉液体用紙容器を製造した。

上記で製造した密閉液体用紙容器は、炙りピンホール等の発生は認められず、更に、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、かつ、保香性に優れ、その内容物の変質は認められず、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

## 実施例 2

(1). 支持体として、秤量  $340 \text{ g/m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、溶融押出して押出コートし、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

次に、上記の紙基材の他方の面に、コロナ処理を施し、次いで、該コロナ処理面に、無機層状化合物（クニミネ工業株式会社製、商品名 クニピア F、モンモリナイト系粘度鉱物）2重量部と結晶性ポリアミド（三菱ガス化学株式会社製、商品名 MX ナイロン 6007）50重量部と脂肪族ナイロン（宇部興産株式会社製、商品名 SF1018A）48重量部とを十分に溶融混合してなる樹脂組成物を使用し、これを押出機を用いて、溶融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  のバリア性層を形成した。

次に、上記で形成したバリア性層の露出面に、アンカーコート剤（武田薬品工業株式会社製、商品名、A3210/A3075）を使用し、これをグラビアコート法を用いてコーティングし、次いで、ドライヤーで  $80^\circ\text{C}$  にて乾燥して、コート量  $1 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）からなるアンカーコート剤層を形成し、次で、該アンカーコート剤層の面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、溶融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

(2). 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち

抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを溶融し、その溶融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

次に、上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを溶融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、しかる後、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、トップの内面をホットエアーで炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを溶融させて、プレスシールを行ってゲーベルトップシール部を形成して、内容物を充填包装した本発明にかかる密閉液体用紙容器を製造した。

上記で製造した密閉液体用紙容器は、炙りピンホール等の発生は認められず、更に、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、かつ、保香性に優れ、その内容物の変質は認められず、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

### 実施例 3

(1). 支持体として、秤量  $340\text{ g/m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923\text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、溶融押出して押出コートし、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

上記の紙基材の露出した他方面に、コロナ放電処理を施し、この処理面上に直接、低密度ポリエチレン樹脂〔三井化学株式会社製、商品名 Mirason 11P、メルトインデックス (MI) = 7.2〕からなる熱可塑性樹脂層 (厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$ )、接着性ポリオレフィン系樹脂 (三井化学株式会社製、商品名 ADMER NF548) からなる接着剤層 (厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$ )、後述するバリア性樹脂からなるバリア性樹脂層 (厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$ )、接着性ポリオレフィン系樹脂 (三井化学株式会社製、商品名 ADMER NF548) からなる接着剤層 (厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$ )、および低密度ポリエチレン樹脂〔三井化学株式会社製、商品名 Mirason

11P] からの熱可塑性樹脂層（最内層）（厚さ15 μm）とを、この順に積層されるように、一軸共押出機（CO-EC機）のダイスより5層共押出し（押出温度300℃）し、ラミネートして積層材を作製した。

なお、バリア性樹脂層は、ナイロンMXD6（三菱ガス化学製、商品名：MXナイロン6011）90重量部と、反応基として末端にカルボン酸を有するステアリルアンモニウム塩で無機層状化合物のカチオン交換能の2.5倍当量で処理した無機層状化合物としてモンモリロナイト（クミニネ工業製、商品名：クニピアF、平面方向サイズ：100～1000nm、層厚み：1nm、アスペクト比：100～1000、カチオン交換能：115meq/100g）10重量部をブレンドしたものを熔融混練して用いた。

(2). 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

上記で製造した密閉液体用紙容器は、炙りピンホール等の発生は認められず、更に、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、かつ、保香性に優れ、その内容物の変質は認められず、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

#### 実施例4

(1). 支持体として、秤量340g/m<sup>2</sup>の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度0.923g/cc、メルトインデックス(MI)=3.7、融点=111℃〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ20μmの低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

上記の紙基材の露出した他方面に、コロナ放電処理を施し、この処理面上に直接、後述するバリア性樹脂からのバリア性樹脂層（厚さ10μm）、接着性ポリ

オレフィン系樹脂（三井化学株式会社製、商品名 ADMER NF548）からなる接着剤層（厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$ ）、および低密度ポリエチレン樹脂〔三井化学株式会社製、商品名 Mirason 11P〕からなる熱可塑性樹脂層（最内層）（厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$ ）とを、この順に積層されるように、一軸共押出機（CO-EC機）のダイスより3層共押し出し（押し出温度  $300^{\circ}\text{C}$ ）し、ラミネートして積層材を作製した。

なお、バリア性樹脂層は、ナイロンMXD6（三菱ガス化学製、商品名：MXナイロン6011）90重量部と、反応基として末端にカルボン酸を有するステアリルアンモニウム塩で無機層状化合物のカチオン交換能の2.5倍当量で処理した無機層状化合物としてモンモリロナイト（クミニネ工業製、商品名：クニピアF、平面方向サイズ： $100\sim 1000\text{ nm}$ 、層厚み： $1\text{ nm}$ 、アスペクト比： $100\sim 1000$ 、カチオン交換能： $115\text{ meq}/100\text{ g}$ ）10重量部をブレンドしたものを熔融混練して用いた。

（2）. 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエア処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

上記で製造した密閉液体用紙容器は、炙りピンホール等の発生は認められず、更に、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性に優れ、かつ、保香性に優れ、その内容物の変質は認められず、また、ラミネート強度等に優れ、市場における流通に耐え、かつ、貯蔵保存等に優れているものであった。

#### 比較例 1

（1）. 支持体として、秤量  $340\text{ g}/\text{m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923\text{ g}/\text{cc}$ 、メルトインデックス（MI）= 3.7、融点 =  $111^{\circ}\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、熔融押し出して押し出コ

ートし、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

次に、上記の紙基材の他方の面に、コロナ処理を施し、次いで、該コロナ処理面に、結晶性ポリアミド（三菱ガス化学株式会社製、商品名MXナイロン6007）100重量部からなる樹脂組成物を使用し、これを押出機を用いて、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30\ \mu\text{m}$  のバリア性層を形成した。

次に、上記で形成したバリア性層の露出面に、アンカーコート剤（武田薬品工業株式会社製、商品名、A3210/A3075）を使用し、これをグラビアコート法を用いてコーティングし、次いで、ドライヤーで  $80^\circ\text{C}$  にて乾燥して、コート量  $1\ \text{g}/\text{m}^2$ （乾燥状態）からなるアンカーコート剤層を形成し、次で、該アンカーコート剤層の面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度  $0.923\ \text{g}/\text{cc}$ 、メルトインデックス（MI）= 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ 〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30\ \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

（2）. 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイブ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

次に、上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、しかる後、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、トップの内面をホットエアーで炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行ってゲーベルトップシール部を形成して、内容物を充填包装した密閉液体用紙容器を製造した。

#### 比較例 2

（1）. 支持体として、秤量  $340\ \text{g}/\text{m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面

に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度 0.923 g/cc、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 = 111℃〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ 20 μm の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

次に、上記の紙基材の他方の面に、コロナ処理を施し、次いで、該コロナ処理面に、結晶性ポリアミド（三菱ガス化学株式会社製、商品名 MX ナイロン 600 7）50 重量部と脂肪族ナイロン（宇部興産株式会社製、商品名 SF1018 A）50 重量部とを十分に混練してなる樹脂組成物を使用し、これを押出機を用いて、熔融押出して押出コートし、厚さ 30 μm のバリア性層を形成した。

次に、上記で形成したバリア性層の露出面に、アンカーコート剤（武田薬品工業株式会社製、商品名、A3210/A3075）を使用し、これをグラビアコート法を用いてコーティングし、次いで、ドライヤーで 80℃ にて乾燥して、コート量 1 g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）からなるアンカーコート剤層を形成し、次で、該アンカーコート剤層の面に、低密度ポリエチレン樹脂〔密度 0.923 g/cc、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 = 111℃〕を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ 30 μm の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

(2). 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ケーブルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

次に、上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、しかる後、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、トップの内面をホットエアーで炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行ってケーブルトップシール部を形成して、内容物



を充填包装した密閉液体用紙容器を製造した。

### 比較例 3

(1). 支持体として、秤量  $340 \text{ g/m}^2$  の紙基材を使用し、この紙基材の片面に、低密度ポリエチレン樹脂 [密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ ] を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

次に、上記の紙基材の他方の面に、コロナ処理を施し、次いで、該コロナ処理面に、脂肪族ナイロン (宇部興産株式会社製、商品名 SF1018A) 100重量部からなる樹脂組成物を使用し、これを押出機を用いて、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  のバリア性層を形成した。

次に、上記で形成したバリア性層の露出面に、アンカーコート剤 (武田薬品工業株式会社製、商品名、A3210/A3075) を使用し、これをグラビアコート法を用いてコーティングし、次いで、ドライヤーで  $80^\circ\text{C}$  にて乾燥して、コート量  $1 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) からなるアンカーコート剤層を形成し、次で、該アンカーコート剤層の面に、低密度ポリエチレン樹脂 [密度  $0.923 \text{ g/cc}$ 、メルトインデックス (MI) = 3.7、融点 =  $111^\circ\text{C}$ ] を、押出機を使用し、熔融押出して押出コートし、厚さ  $30 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂層を形成した。

(2). 次いで、上記で製造した積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、次いで、上記で製造したブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するために、スカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行った後、糊代部にホットエアー処理を行い、該糊代部の低密度ポリエチレンフィルムを熔融し、その熔融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。

次に、上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアーにより炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを熔融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、しかる後、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、

トップの内面をホットエアで炙り、その内面の低密度ポリエチレンフィルムを溶融させて、プレスシールを行ってゲーベルトップシール部を形成して、内容物を充填包装した密閉液体用紙容器を製造した。

#### 酸素透過度の測定

上記の実施例 1～4、および、比較例 1～3 で製造した液体用紙容器について、酸素透過度を測定した。

##### (1). 酸素透過度の測定

これは、(イ) 積層材、および (ロ) 紙容器について、温度 23℃、湿度 90% RH の条件で、米国、モコン (MOC CON) 社製の測定機〔機種名、オクストラン (OXTRAN)〕にて測定した。得られた結果を表 1 に示す。

表 1

	酸素透過度	
	積層材	液体用紙容器
実施例 1	5. 0	1. 5
実施例 2	7. 3	2. 0
比較例 1	10. 5	4. 0
比較例 2	22. 0	10. 0
比較例 3	65. 0	25. 0

上記の表 1 において、酸素透過度の単位は、積層材については  $[\text{cc}/\text{m}^2/\text{day} \cdot (23^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH})]$  であり、また、容器については、 $[\text{cc}/\text{pkg}/\text{day} \cdot 23^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}]$  である。

上記の表 1 に示す測定結果から明らかなように、実施例 1～2 にかかるものは、酸素透過度に優れていた。これに対し、比較例 1～3 のものは、酸素透過度に劣るものであった。

## 特許請求の範囲

1. 少なくとも、最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層を順次積層してなる積層材。
2. 前記無機層状化合物が完全に層間剥離した状態で、各層の平面方向サイズが3～5000nmである事を特徴とする請求項1に記載の積層材。
3. 前記無機層状化合物の各層厚みが、10nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
4. 前記無機層状化合物のアスペクト比が30以上5000以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
5. 前記無機層状化合物のカチオン交換能が30meq/100g以上であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
6. 前記無機層状化合物の層表面が有機アンモニウム塩によって化学処理されている事を特徴とする請求項1に記載の積層材。
7. 前記無機層状化合物が、粘度系鉱物の1種ないしは2種以上からなる請求項1に記載の積層材。
8. 前記無機層状化合物が、少なくとも層状珪酸塩を含んでなることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
9. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における（無機層状化合物／樹脂）の体積比が（5／95）～（40／60）の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
10. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における樹脂が、結晶性ポリアミド、あるいは結晶性ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの混合物からなることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
11. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における樹脂が、ナイロンMXD6樹脂（N-MXD6）あるいはN-MXD6と脂肪族ポリアミドとの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
12. 前記最外層が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の積層材。
13. 前記紙基材が、秤量80～600g/m<sup>2</sup>の紙基材からなることを特徴

とする請求項 1 に記載の積層材。

14. 前記積層材が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の積層材。

15. 前記積層材が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる最内層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の積層材。

16. 積層材が、ポリオレフィン系樹脂からなる最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層、接着性樹脂層、およびポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層材。

17. 積層材が、ポリオレフィン系樹脂からなる最外層、紙基材、ポリオレフィン系樹脂からなる熱可塑性樹脂層、接着性樹脂層、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層、接着性樹脂層、およびポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層材。

18. 少なくとも、最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層を順次積層してなる積層材を使用し、これを製函してなることを特徴とする液体用紙容器。

19. 前記無機層状化合物が完全に層間剥離した状態で、各層の平面方向サイズが 3 ~ 5000 nm である事を特徴とする請求項 16 に記載の液体用紙容器。

20. 前記無機層状化合物の各層厚みが、10 nm 以下であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

21. 前記無機層状化合物のアスペクト比が 30 以上 5000 以下であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

22. 前記無機層状化合物のカチオン交換能が 30 meq / 100 g 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

23. 前記無機層状化合物の層表面が有機アンモニウム塩によって化学処理されている事を特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

24. 前記無機層状化合物が、粘度系鉱物の 1 種ないしは 2 種以上からなる請

求項 18 に記載の液体用紙容器。

25. 前記無機層状化合物が、少なくとも層状珪酸塩を含んでなることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

26. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における（無機層状化合物／樹脂）の体積比が（5／95）～（40／60）の範囲であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

27. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における樹脂が、結晶性ポリアミド、あるいは結晶性ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの混合物からなることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

28. 前記バリア性層を構成する樹脂組成物における樹脂が、ナイロン MXD 6 樹脂（N-MXD 6）あるいは N-MXD 6 と脂肪族ポリアミドとの混合物であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

29. 前記最外層が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

30. 前記紙基材が、秤量 80～600 g/m<sup>2</sup> の紙基材からなることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

31. 前記積層材が、ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有することを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

32. 前記積層材が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる最内層を有することを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

33. 積層材が、ポリオレフィン系樹脂からなる最外層、紙基材、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層、接着性樹脂層、およびポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有するものであることを特徴とする請求項 18 に記載の液体用紙容器。

34. 積層材が、ポリオレフィン系樹脂からなる最外層、紙基材、ポリオレフィン系樹脂からなる熱可塑性樹脂層、接着性樹脂層、樹脂と無機層状化合物とを含む樹脂組成物によるコーティング膜からなるバリア性層、接着性樹脂層、およびポリオレフィン系樹脂からなる最内層を有するものであることを特徴とする請

求項 1 8 に記載の液体用紙容器。